



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 44 08 697 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 C 69/96**  
C 07 C 31/04  
C 07 C 27/26  
C 07 C 67/48  
C 07 C 29/76  
B 01 D 61/36  
// C 07 B 41/08, 37/04,  
C 07 C 7/144

②1 Aktenzeichen: P 44 08 697.0  
②2 Anmeldetag: 15. 3. 94  
④3 Offenlegungstag: 21. 9. 95

DE 44 08 697 A 1

⑦1 Anmelder:  
Hüls AG, 45772 Marl, DE

⑦2 Erfinder:  
Sridhar, Srinivasan, Dr., 45770 Marl, DE

⑤4 Verfahren zur Trennung von Dimethylcarbonat und Methanol

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung von Dimethylcarbonat und Methanol aus deren Gemischen, wobei Dimethylcarbonat und Methanol durch Pervaporation getrennt werden. Hierbei tritt Dimethylcarbonat bevorzugt durch die Membran hindurch und reichert sich im Permeat an, während Methanol bevorzugt durch die Membran zurückgehalten wird und sich im Retentat anreichert.

DE 44 08 697 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung von Dimethylcarbonat (DMC) und Methanol aus deren Gemischen.

Dimethylcarbonat ist ein kommerziell erhältliches Reagenz. Es kann bei chemischen Synthesen, wie z. B. bei der Alkylierung oder Carboxylierung, eingesetzt werden. Bei den verschiedenen Reaktionen, in denen DMC umgesetzt wird, entsteht aus dem DMC Methanol. Eine Entfernung des Methanols aus dem Reaktionsgemisch noch während der Reaktion ist vorteilhaft, um das Reaktionsgleichgewicht zu begünstigen. Zwar hat DMC einen erheblich höheren Siedepunkt ( $K_p = 90^\circ\text{C}$ ) als Methanol, aber eine destillative Abtrennung des Methanols aus dem System wird dadurch erheblich erschwert, daß Methanol und DMC ein Minimumazeotrop bilden. Das Azeotrop siedet bei Normaldruck nur um  $2^\circ\text{C}$  tiefer als Methanol und enthält 33 Gew.-% DMC. Bei einer Destillation entweicht somit auch DMC als azeotroper Anteil, so daß man also den anteiligen Verlust an DMC in Kauf nehmen muß. Das noch abzureagierende DMC wird auf diese Weise unnötig abgeführt. Demzufolge ist ein wirtschaftlich unvertretbar hoher destillativer Aufwand erforderlich, um auch nur den Anteil an DMC im Destillat zu senken.

Pervaporation ist ein bekanntes technisches Trennverfahren zu Entwässerung von verschiedenen organischen Verbindungen und deren Gemischen. Die Entwässerung von Alkoholen, wie Ethanol und Isopropanol, die mit Wasser ein Azeotrop bilden, gehört zum Stand der Technik (siehe Chem.-Ing.-Tech. 58, 1986, S. 740–742). Es ist auch bekannt, daß ein wäßriges Gemisch aus Alkohol, Säure und Ester entwässert werden kann (siehe Chemie Anlagen und Verfahren, Dez. 1990, S. 108).

DE-OS 40 29 349 lehrt ein Verfahren zur Abtrennung von Wasser durch Pervaporation aus einem wäßrigen Gemisch, das Alkohole, Carbonsäuren und Ester enthält.

DE-OS 39 37 796 offenbart ein Pervaporations-Verfahren für die Entwässerung eines wäßrigen Gemisches aus Kohlendioxid und Aminen. Dabei werden Membrane eingesetzt, die für Wasser bevorzugt durchlässig sind.

Die Membranen, die Wasser bevorzugt durchlassen, sind in der Regel ebenfalls für Methanol bevorzugt durchlässig. Bei einer Überprüfung der Pervaporation an gängigen, kommerziell erhältlichen Pervaporationsmembranen mit dem Ziel, aus Gemischen aus Methanol und DMC das Methanol als Permeat abzutrennen, wurde festgestellt, daß nicht nur Methanol, sondern auch DMC durch die Membran permeiert. Eine bevorzugte Permeation von Methanol konnte nicht festgestellt werden. Die Pervaporation ergab Permeate (unter Permeat versteht man das Gemisch der Stoffe, die durch die Membran hindurchgetreten sind) und Retentate (unter Retentat versteht man das Gemisch der Stoffe, die durch die Membran zurückgehalten werden) von gleicher bzw. nahezu gleicher Zusammensetzung.

US-PS 4 960 519 lehrt eine neuartige Membran auf Basis von Polyvinylalkohol, die bevorzugt Methanol durchläßt.

Es sind auch Membranen aus Polydimethylsiloxan (PDMS) bekannt, die zum Abtrennen von organischen Komponenten aus einem Gemisch derselben mit Wasser besonders geeignet sind (siehe 5th International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, 1991, Heidelberg).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Trennung von DMC und Methanol aus deren Gemischen zu entwickeln, das auf einfache und wirtschaftliche Weise durchzuführen ist, auch wenn die Zusammensetzung des Gemisches aus DMC und Methanol in den azeotropen Bereich fällt.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die Trennung von DMC und Methanol besonders einfach und wirtschaftlich durch Pervaporation gelingt, wobei Dimethylcarbonat bevorzugt durch die Membran hindurchtritt und sich im Permeat anreichert, während Methanol bevorzugt durch die Membran zurückgehalten wird und sich im Retentat anreichert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Trennung von Dimethylcarbonat und Methanol aus deren Gemischen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Dimethylcarbonat und Methanol durch Pervaporation getrennt werden, wobei Dimethylcarbonat bevorzugt durch die Membran hindurchtritt und sich im Permeat anreichert, während Methanol bevorzugt durch die Membran zurückgehalten wird und sich im Retentat anreichert.

Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß bei der Pervaporation nicht Methanol, sondern DMC als bevorzugte Komponente durch die Membran permeiert. Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Trennung von DMC und Methanol aus einem Gemisch, dessen Zusammensetzung in den azeotropen Bereich fällt, d. h. mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können Dimethylcarbonat und Methanol auch hervorragend aus ihrem azeotropen Gemisch abgetrennt werden.

So wird gerade im azeotropen Bereich durch das erfindungsgemäße Verfahren eine pervaporative Alternative zur Destillation geboten, wo die Destillation als Trennmethode nachteilig ist oder versagt.

Bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Trennung von DMC und Methanol werden im Vergleich zur Destillation die DMC-Verluste erheblich verringert.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind die verschiedensten Membranen geeignet, die bevorzugt DMC hindurchlassen und Methanol zurückhalten. Vorzugsweise wird zur Pervaporation eine Membran aus Polydimethylsiloxan eingesetzt.

Bei Einsatz einer Membran aus Polydimethylsiloxan im erfindungsgemäßen Verfahren tritt DMC bevorzugt durch die Membran hindurch, während das Methanol zurückgehalten wird. Die Membranen aus Polydimethylsiloxan sind kommerziell verfügbar.

Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Trennung von DMC und Methanol wird die Pervaporation vorzugsweise bei Temperaturen von  $30$  bis  $70^\circ\text{C}$ , besonders vorzugsweise bei Temperaturen von  $40$  bis  $65^\circ\text{C}$ , durchgeführt. Außerdem wird im erfindungsgemäßen Verfahren zur Trennung von DMC und Methanol die Pervaporation vorzugsweise bei Drücken auf der Permeatseite von  $1$  bis  $700$  hPa, besonders vorzugsweise bei Drücken auf der

Permeatseite von 20 bis 200 hPa, durchgeführt.

Geeigneterweise kann im erfindungsgemäßen Verfahren aus dem Permeat das Dimethylcarbonat durch Destillation gewonnen werden.

Eine beispielhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in **Abb. 1** dargestellt:

Die im Fließschema der **Abb. 1** eingetragenen Prozentzahlen geben den Methanol-Gehalt der einzelnen Stoffströme in Gew.-% an. Die Differenz zu 100% ist der DMC-Gehalt. Das azeotrope Gemisch aus 33 Gew.-% DMC und 67 Gew.-% Methanol wird als Strom 1 der 1. Pervaporationsstufe zugeführt, aus der ein mit DMC angereichertes Gemisch als Permeatstrom 5 erhalten wird. 5

Der mit Methanol angereicherte Retentatstrom 2 wird in die 2. Pervaporationsstufe geleitet, in der ein Endretentatstrom 7 erhalten wird, der überwiegend aus Methanol (ca. 95 Gew.-%) besteht. Der Permeatstrom 6 aus der 2. Stufe wird in die 1. Pervaporationsstufe zurückgeführt. Das verbleibende Methanol im Strom 5 wird gemeinsam mit dem azeotropen Anteil an DMC in der Kolonne K abdestilliert und das Destillat als Strom 3 der 1. Pervaporationsstufe wieder zugeleitet. Im Sumpf der Kolonne K fällt als Strom 4 das höhersiedende DMC als reiner Stoff an. 10

Der Retentatstrom 2 aus der 1. Pervaporationsstufe enthält noch DMC, aber der Anteil an DMC ist wesentlich geringer als im Azeotrop. Der Verlust an DMC ist also auch entsprechend gering. Somit lassen sich in der oben beschriebenen, beispielhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bei einer zweistufigen Auftrennung des Azeotrops aus DMC und Methanol in ein Permeat mit 54 Gew.-% Methanol und ein Retentat mit 95 Gew.-% Methanol ca. 80% des eingesetzten DMC's in reiner Form zurückgewinnen, während der Rest im Retentat verbleibt. 15 20

Geeigneterweise kann man im erfindungsgemäßen Verfahren bei der Pervaporation das Retentat in der Flüssigphase und das Permeat in der Dampfphase erhalten, wobei das Permeat dann anschließend kondensiert werden kann.

Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel näher erläutert:

#### Beispiel

Die Versuchseinrichtung bestand aus einer Pervaporationszelle mit einer Membranfläche von 20 cm<sup>2</sup>. Zur Vorbehandlung wurde eine Membran vom Typ 1060 der Firma GFT mit einer Fläche von 20 cm<sup>2</sup> in einem Gemisch aus 10 Gewichtsanteilen DMC und 90 Gewichtsanteilen Methanol für einen Tag bei Raumtemperatur eingelegt. Danach wurde die Membran feucht in die Meßzelle eingesetzt und mit mehreren Ausgangsgemischen verschiedener Zusammensetzungen der obengenannten Stoffe 2 bis 3 Stunden lang durchströmt. Der Umlaufstrom betrug 30 l/h. Dabei wurde das Gemisch aus einem Vorratsbehälter mittels einer Pumpe über die Membran und wieder in den Behälter im Kreis geführt. Danach wurde die Zelle und das Ausgangsgemisch auf eine Betriebstemperatur von 45°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Temperatur wurde Vakuum (20–40 hPa) angelegt. Das gasförmige Permeat wurde für 2 bis 3 Stunden lang abgenommen und bei –80°C kondensiert. Es wurde zum Ausgangsgemisch zurückgeführt. Anschließend erfolgte jeweils die Probenahme vom Permeat (20 ml). Aufgrund der kleinen Permeatmenge im Vergleich zum Behälterinhalt (3 Liter) erfolgte keine nennenswerte Änderung der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches. Daher wird in der nachfolgenden Tabelle neben der Zusammensetzung des Permeats nur die Zusammensetzung des Retentats angegeben. Die Permeatrate lag im Bereich von 2,5 bis 8,5 kg/m<sup>2</sup>·h. Die in der nachfolgenden Tabelle angegebene Zusammensetzung des Retentats ist dieselbe wie die des Ausgangsgemisches. 25 30 35 40

Tabelle

Zusammensetzung der Permeate und Retentate

Probe- Nr.	Retentat		Permeat	
	DMC [Gew.-%]	Methanol [Gew.-%]	DMC [Gew.-%]	Methanol [Gew.-%]
1	3,6	96,4	5,7	94,3
2	10,1	89,9	12,2	87,8
3	11,3	88,7	17,2	82,8
4	19,9	80,1	35,3	64,7
5	29,6	70,4	43,1	56,9
6	40,4	59,6	50,9	49,1
7	49,6	50,4	51,9	48,1
8	58,7	41,3	59,9	40,1
9	60,5	39,5	64,6	35,4
10	81,5	18,5	78,6	21,4
11	88,8	11,2	84,0	16,0
12	89,1	10,9	85,9	14,1

In der nachfolgenden Abb. 2 ist die günstige Auswirkung einer Pervaporation bei der Trennung von DMC und Methanol gemäß erfindungsgemäßem Verfahren dargestellt. Auf der Ordinate ist der Gewichtsanteil [Gew.-%] von DMC im Permeat (Dampfphase) und auf der Abszisse der Gewichtsanteil [Gew.-%] von DMC im Retentat (Flüssigphase) aufgetragen. Die in Abb. 2 dargestellte Kurve ergibt sich aus den Wertepaaren für Permeat und Retentat der obenstehenden Tabelle. Der Punkt auf der Diagonalen stellt den azeotropen Punkt dar, bei dem die Zusammensetzungen der im Gleichgewicht befindlichen Dampf- und Flüssigphase gleich sind. Aus Abb. 2 wird deutlich ersichtlich, daß der Einsatz einer Pervaporation im azeotropen Bereich den Anteil an DMC im Permeat gegenüber dem Anteil im Retentat erhöht.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Trennung von Dimethylcarbonat und Methanol aus deren Gemischen, dadurch gekennzeichnet, daß Dimethylcarbonat und Methanol durch Pervaporation getrennt werden, wobei Dimethylcarbonat bevorzugt durch die Membran hindurchtritt und sich im Permeat anreichert, während Methanol bevorzugt durch die Membran zurückgehalten wird und sich im Retentat anreichert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Pervaporation eine Membran aus Polydimethylsiloxan eingesetzt wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Pervaporation bei Temperaturen von 30 bis 70°C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Pervaporation bei Temperaturen von 40 bis 65°C durchgeführt wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Pervaporation bei Drücken auf der Permeatseite von 1 bis 700 hPa durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Pervaporation bei Drücken auf der Permeatseite von 20 bis 200 hPa durchgeführt wird.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Permeat das Dimethylcarbonat durch Destillation gewonnen wird.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Dimethylcarbonat und Methanol aus ihrem azeotropen Gemisch abgetrennt werden.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

Abb. 1

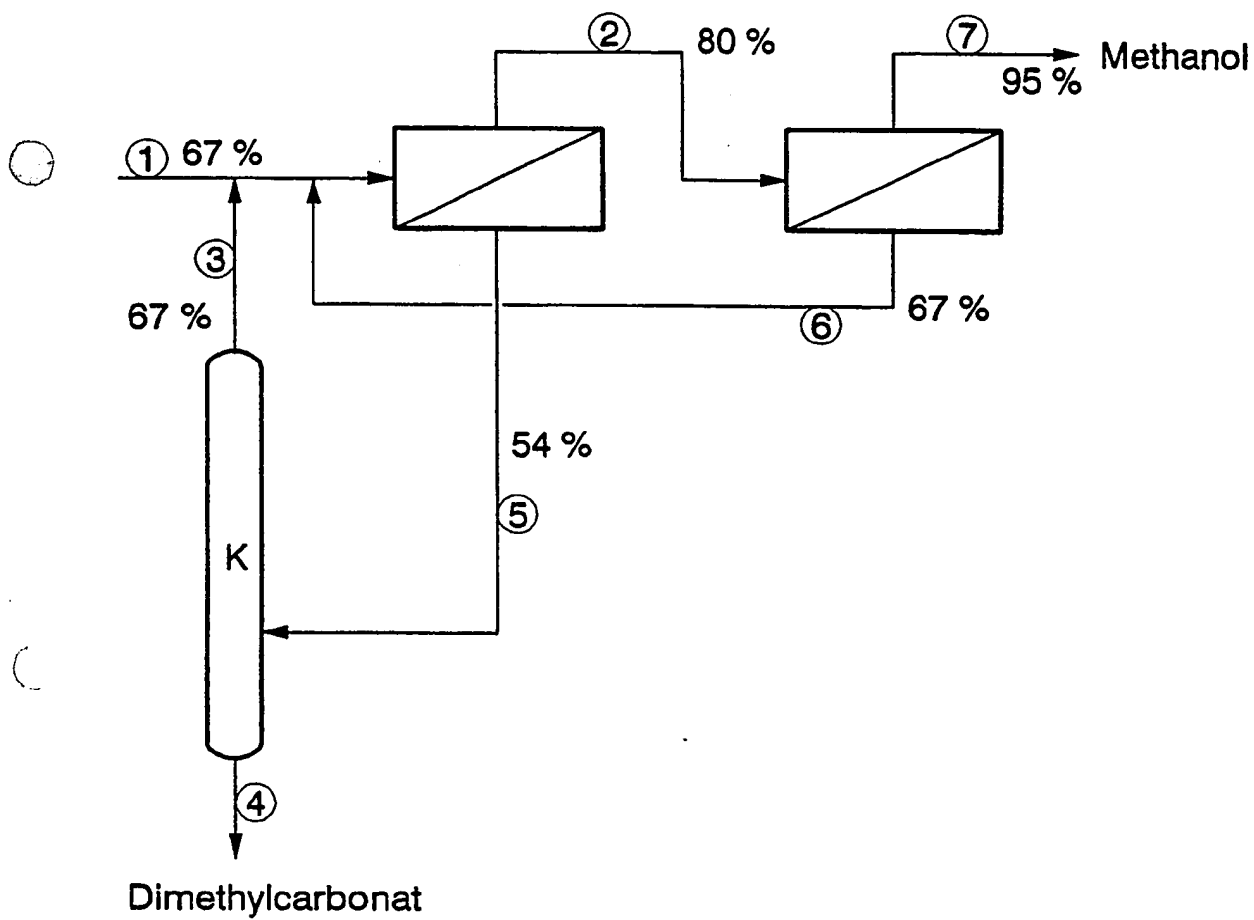
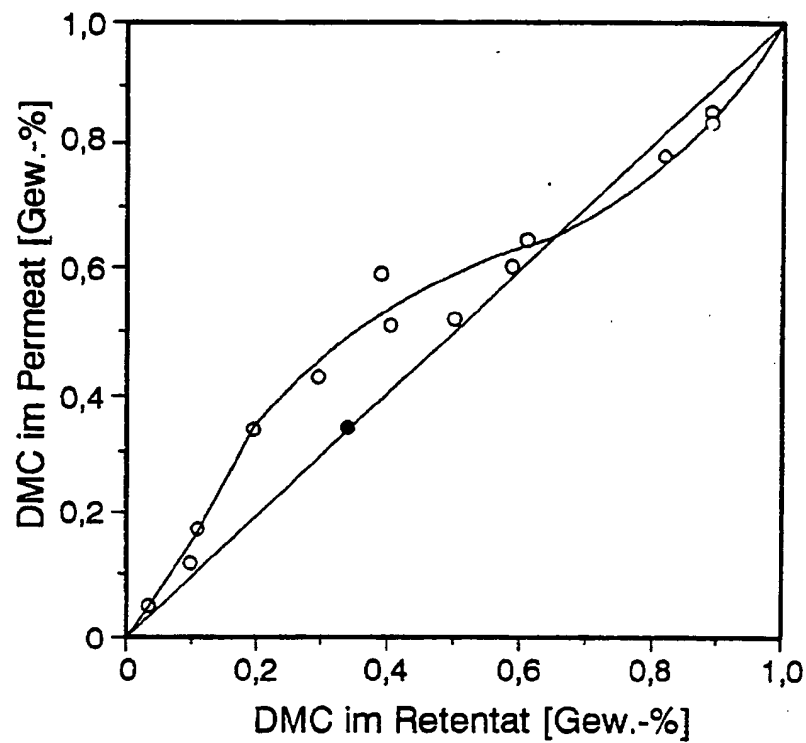


Abb. 2

## Trennung von DMC und Methanol mittels Pervaporation



Stoffgemisch : Methanol/ Dimethylcarbonat

Membrantyp : GFT 1060

Temperatur : 45 °C

Druckdifferenz : 1100 hpa

Umlauf : 30 l/h

Permeatrate : 0 - 8,41  $\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$

Pervaporation : ○